

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Oktober 2000 (26.10.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/63265 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 285/00, C09D 151/00, 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01259

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. April 2000 (20.04.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 18 133.0 21. April 1999 (21.04.1999) DE
199 18 137.3 21. April 1999 (21.04.1999) DE
199 18 136.5 21. April 1999 (21.04.1999) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): PPG INDUSTRIES LACKE GMBH [DE/DE]; Stackenbergstr. 34, D-42329 Wuppertal (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 19. Juli 2001

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Horst [DE/DE]; Anemonenweg 20, D-51069 Köln (DE).
HILLE, Hans-Dieter [DE/DE]; In Der Schlade 24, D-51476 Bergisch Gladbach (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: DUNKELBERG, Oliver; Partnerschaft Dunkelberg & Stute, Friesenwall 5 - 7, D-50672 Köln (DE).

(54) Title: POLYMER

(54) Bezeichnung: POLYMER

(57) Abstract: The invention relates to a polymer which can be obtained in a multi-stage polymerisation process. In the first stage of said process, polymerisation is carried out in the aqueous phase of at least one ethylenically monofunctional compound, optionally with at least one ethylenically difunctional or multifunctional compound in the presence of a polyesterpolyol, polyurethane and/or a polyacrylate; in the following stage, the resulting product is reacted with at least one ethylenically monofunctional compound, optionally with at least one ethylenically difunctional or multifunctional compound; the resulting product is subsequently reacted with a cross-linking agent. The invention also relates to the utilisation of said polymer.

(57) Zusammenfassung: Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung ggf. zusammen mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung zusammen in Gegenwart eines Polyesterpolyols, Polyurethans und/oder Polyacrylats durchgeführt wird; und in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des erhaltenen Produkts mit mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung ggf. zusammen mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung durchgeführt wird; gefolgt von einer Umsetzung des erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer; sowie dessen Verwendung.

WO 00/63265 A3

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 283/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/63265
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01259		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. April 2000 (20.04.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 18 133.0 21. April 1999 (21.04.99) DE 199 18 137.3 21. April 1999 (21.04.99) DE 199 18 136.5 21. April 1999 (21.04.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PPG INDUSTRIES LACKE GMBH [DE/DE]; Stackenbergstr. 34, D-42329 Wuppertal (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Horst [DE/DE]; Anemonenweg 20, D-51069 Köln (DE). HILLE, Hans-Dieter [DE/DE]; In Der Schlade 24, D-51476 Bergisch Gladbach (DE).		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(74) Anwalt: DUNKELBERG, Oliver; Partnerschaft Dunkelberg & Stute, Friesenwall 5 - 7, D-50672 Köln (DE).			
(54) Title: POLYMER			
(54) Bezeichnung: POLYMER			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a polymer which can be obtained in a multi-stage polymerisation process. In the first stage of said process, polymerisation is carried out in the aqueous phase of at least one ethylenically monofunctional compound, optionally with at least one ethylenically difunctional or multifunctional compound in the presence of a polyesterpolyol, polyurethane and/or a polyacrylate; in the following stage, the resulting product is reacted with at least one ethylenically monofunctional compound, optionally with at least one ethylenically difunctional or multifunctional compound; the resulting product is subsequently reacted with a cross-linking agent. The invention also relates to the utilisation of said polymer.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung ggf. zusammen mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung zusammen in Gegenwart eines Polyesterpolyols, Polyurethans und/oder Polyacrylats durchgeführt wird; und in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des erhaltenen Produkts mit mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung ggf. zusammen mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung durchgeführt wird; gefolgt von einer Umsetzung des erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer; sowie dessen Verwendung.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

P o l y m e r

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere sowie deren Verwendung, insbesondere auf dem Gebiet der Automobilserienlackierung.

Eine konventionelle Autolackschicht nach dem sogenannten "Basislack/Klarlackverfahren" mit ausreichender Steinschlagfestigkeit und gutem UV-Schutz besteht im allgemeinen aus insgesamt vier voneinander unterschiedlichen Schichten (Vierschichtaufbau). Diese vier Schichten werden nacheinander in getrennten Lackieranlagen aufgetragen.

Die erste, direkt auf dem Autoblech befindliche Schicht ist eine elektrophoretisch aufgetragene Schicht (Electrocoatschicht, KTL-Schicht), die durch Elektrotauchlackierung - hauptsächlich kathodische Tauchlackierung (KTL) - zwecks Korrosionsschutz aufgebracht und anschließend eingebrannt wird.

Die zweite, auf der Electrocoatschicht befindliche und etwa 30 bis 40 μm dicke Schicht ist eine sogenannte Füllerschicht, die einerseits Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet, andererseits die raue Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende Decklackierung glättet, kleinere Unebenheiten ausfüllt und die elektrophoretisch abgeschiedene Schicht (KTL-Schicht) vor der natürlichen UV-Strahlung schützt. Diese Schicht wird größtenteils durch Applikation eines Einbrennlackes, mit elektrostatischen Hochrotationsglocken und anschließendem Einbrennvorgang bei Temperaturen über 130 °C erzeugt.

Die dritte, auf der Füllerschicht befindliche Schicht ist die Basislackschicht, die durch entsprechende Pigmente der Karosserie die gewünschte Farbe gibt. Der Basislack wird im herkömmlichen Spritzverfahren aufgetragen. Die Schichtdicke dieser herkömmlichen Basislackschicht liegt je nach Farbton zwischen etwa 12 bis 25 μm . Meistens wird diese Schicht, besonders bei Metallic-Effektlacken, in zwei Verfahrensschritten aufgebracht. In einem ersten Schritt erfolgt die Auftragung mittels elektrostatischer Hochrotationsglocken, gefolgt von einem zweiten Auftrag mittels pneumatischer Zerstäubung. Diese Schicht wird (bei Verwendung von wässrigem Basislack) mit Infrarotstrahlern und/oder durch Warmluftkonvektion zwischengetrocknet.

Die vierte und oberste, auf der Basislackschicht befindliche Schicht ist die Klarlackschicht, die meistens in einem Auftrag durch elektrostatische Hochrotationsglocken

aufgetragen wird. Sie verleiht der Karosserie den gewünschten Glanz und schützt den Basislack vor Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Salzwasser, etc.).

Anschließend werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt.

Im Hinblick auf den Umweltschutz werden immer mehr Automobilserienlacke auf Wasserbasis verwendet. Wäßrige Automobilserienlacke sind bestens eingeführt und aus der industriellen Anwendung nicht mehr wegzudenken, nicht nur aus Gründen des Umweltschutzes. Wäßrige Lacksysteme sind inzwischen nicht mehr nur das notwendige Übel, sondern stellen technologisch und vom Potential der Möglichkeiten eine ernst zu nehmende Alternative dar. Gleichwohl sind die Anforderungen in den letzten Jahren erheblich angestiegen. Die Notwendigkeit zur Steigerung der Produktivität bei gleichzeitiger weiterer Erniedrigung der Emissionswerte stellt neue Anforderungen an wäßrige Basislacksysteme. Insbesondere zu nennen ist die Verträglichkeit mit emissionsarmen Klarlacken (Pulver, Wasserklarlack, Pulverslurry) und die wegen kürzerer Verarbeitungszyklen notwendige Steigerung der Applikationssicherheit. So ist es z.B. sehr schwierig, mit einem Wasserbasislack des Standes der Technik, zusammen mit einem Pulverklarlack, die geforderten Haftungseigenschaften zu erreichen.

Insbesondere die Verträglichkeit mit Klarlacken auf Basis von Pulverslurry stellen besonders hohe Anforderungen an wäßrige Basislacke. Unter dem Begriff Pulverslurry wird eine Suspension aus Lackteilchen und Wasser verstanden, die üblicherweise aus 60 bis 70 Gew.-% Wasser und 30 bis 40 Gew.-% Festkörper besteht. Solche Zusammensetzungen sind beispielsweise aus der DE 196 13 547 C2 und DE 196 18 657 A1 bekannt. Die Verwendung einer solchen Pulverslurry zeichnet sich durch eine besonders einfache Applikation der entsprechenden Lacke aus. So kann ein solcher Lack mit einer herkömmlichen Lackieranlage für Naßlacke aufgetragen werden; d.h. daß auf den Einsatz von speziell abgetrennten Lackiervorrichtungen, wie sie für die Lackierung mit Pulverlacken notwendig sind, verzichtet werden kann. Ein unerwünschter Effekt, der bei der Verwendung herkömmlicher Basislacke auf Wasserbasis unter einer Klarlackschicht aus Pulverslurry beobachtet wird, ist das sogenannte "mud-cracking". Mit dieser Bezeichnung wird ein Oberflächenzustand der ausgehärteten Lackoberfläche beschrieben, der auf ein Reißen der Lackschichten zurückzuführen ist und mit dem Aussehen eines ausgetrockneten Wüstenbodens vergleichbar ist.

Des weiteren ist bei einem wäßrigen Metallicbasislack die sogenannte "Gasungsstabilität" besonders wichtig. Der Ausdruck "Gasungsstabilität" bezeichnet die Eigenschaft

eines ungeschützte Aluminiumteilchen enthaltenden Metallic-Effektlackes, bei dem die Aluminiumteilchen nicht mit dem Lösemittel Wasser unter Bildung von Wasserstoff reagieren.

Eine Möglichkeit der Beeinflussung dieser Eigenschaft ist die Verwendung von speziellen, besonders behandelten Aluminiumbronzen (EP-0 321 470). Solche Aluminiumbronzen sind teurer, weniger brillant und können unerwünschte Eigenschaften in das System einbringen, wie z.B. eine erhöhte Neigung zur Agglomeratbildung.

Eine andere Möglichkeit die Gasung zu verhindern ist der Zusatz entsprechender Additive (EP-0 206 615 B1 und EP-0 238 222 B1). In vielen Fällen handelt es sich um Additive, die neben ihren erwünschten Wirkungen auch negative Eigenschaften in das System einbringen können.

Aufgrund des gesteigerten Anforderungsprofils an einen in der Automobilindustrie verwendbaren wäßrigen Basislack kommt den rheologischen Eigenschaften eines solchen eine erhöhte Bedeutung zu.

Unter dem Begriff "rheologische Eigenschaften" wird verstanden, daß der Lack einerseits beim Spritzvorgang, also bei hohen Schergeschwindigkeiten, eine so niedrige Viskosität hat, daß er leicht zerstäubt werden kann, und andererseits beim Auftreffen auf dem Substrat, also bei niedrigen Schergeschwindigkeiten, eine so hohe Viskosität hat, daß er genügend standfest ist und keine Läuferbildung zeigt. Auch die Ausbildung eines ausgeprägten Metallic-Effektes hängt mit diesen Eigenschaften zusammen.

Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften und zur besseren Ausbildung des Metallic-Effektes werden besondere Additive beschrieben (EP-0 281 936). Hierbei handelt es sich um spezielle Schichtsilikate, die beträchtliche Mengen an Alkali- oder Erdalkalitionen enthalten. Diese Ionen führen oft wegen ihrer wasseranziehenden Wirkung zu einer schlechten Schweißwasserbeständigkeit im Gesamtaufbau einer Automobilbeschichtung.

Daher ist es ein Bestreben der Lackhersteller, solche Additive nach Möglichkeit zu vermeiden und als Bindemittel solche Polymere zu verwenden, die die gewünschten Eigenschaften von sich aus mitbringen, sogenannte "maßgeschneiderte" Polymere.

Einer der wichtigsten Vertreter dieser Spezies sind wäßrige Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen.

So beschreibt die EP-0 502 934 eine Mikrogeldispersion. Diese dient sowohl zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, als auch für eine Erhöhung der Gasungsstabilität von wäßrigen Metallicbasislacken. Die Herstellung dieser Mikrogeldispersionen erfolgt durch eine einstufige Polykondensation eines Polyesterpolyols mit einem Aminoplastharz (Melaminharz) in wäßriger Phase.

Die Verwendung dieses Mikrogels in Basislacken bei der Lackierung von Automobilkarosserien hat aber den Nachteil, daß die Haftung zwischen der Basislackschicht und einer darauf befindlichen, aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry aufgetragenen Klarlackschicht nicht den von der Automobilindustrie vorgeschriebenen Anforderungen entspricht.

Ferner sind aus der DE 195 04 015 A1 Mikrogele bekannt, die durch Polymerisation einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung (Polyacrylat) mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters hergestellt werden. Der Polyester wirkt hierbei als Emulgator und Stabilisator.

Diese Mikrogele haben den Nachteil, daß die rheologischen Eigenschaften dieser Lacke nicht mehr den gesteigerten Anforderungen der Automobilindustrie entsprechen. Dies zeigt sich besonders deutlich hinsichtlich der Anforderungen an die Viskosität einerseits und an die Standsicherheit andererseits.

So ist es unter Verwendung dieser Mikrogele nicht möglich, einen wäßrigen Basislack bereitzustellen, der bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s^{-1} eine Viskosität von maximal $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ hat und dabei so standfest ist, daß die notwendigen Schichtdicken von $20 - 30 \text{ }\mu\text{m}$ (in Abhängigkeit des jeweiligen Farbtons) läuferfrei erreicht werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Polymers, das bei Verwendung in farbgebenden oder farblosen Beschichtungsmittelzubereitungen, insbesondere in Basislacken und Klarlacken für die Automobilindustrie, diesen Zubereitungen sowohl die erforderlichen rheologischen Eigenschaften, die dekorativen Eigenschaften, als auch die notwendige Haftung unter einem Lack auf Basis von Pulver oder Pulverslurry verleiht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus

- i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem

- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
- Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
- Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;

- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

- iii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Diese Aufgabe wird ebenso gelöst durch ein Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus

- i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem

- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;

- Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
 - Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
- ii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
 - iii) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Gleichermaßen wird die Aufgabe durch ein Polymer gelöst, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus
- i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
 - ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem
- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
 - Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder

- Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;
 - b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
 - iii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
 - iv) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iv) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Eine weitere erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist durch ein Polymer gegeben, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
 - i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem
 - Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
 - Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
 - Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
 - ii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (ii) 100 Gew.-% beträgt;
gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Das Mengenverhältnis zwischen der Summe der in den Schritten a) und b) eingesetzten ethylenisch mono- di- und/oder multifunktionellen Verbindungen und der Summe des aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählten Polymer und Vernetzers können zwischen 85 : 15 und 50 : 50 betragen.

Diese Polymere haben gegenüber den Mikrogelen des Standes der Technik den Vorteil, daß sie einem Metallbasislack eine hervorragende Gasungsstabilität sowie ausgezeichnete rheologische Eigenschaften verleihen, wobei es mit diesem Metallbasislack erstmals möglich ist, in herkömmlichen Mehrschichtlackierungen von Automobilen unter einer Klarlackschicht aus einem Pulverklarlack oder einem Pulverslurryklarlack eine ausreichende Haftung und Schwitzwasserbeständigkeit zu erzielen, ohne daß bei Verwendung einer Pulverklarlackslurry der sogenannte "mud-cracking"-Effekt auftritt.

Die rheologischen Eigenschaften der unter Verwendung dieser Polymere hergestellten Beschichtungszusammensetzungen sind gegebenüber denen des Standes der Technik deutlich verbessert. So kann mit einem Lack, der das erfindungsgemäße Polymer beispielsweise in einer Menge von 20 Gew.-% (bezogen auf den Festkörperanteil) enthält, eine Viskosität von höchstens 100 mPa.s bei einer Schergeschwindigkeit von $1.000\ s^{-1}$ erhalten werden, wobei die Trockenfilmdicke der ausgehärteten Basislackschicht mindestens 20 μm beträgt, ohne daß Läufer zu beobachten sind.

Den auf vier verschiedene Herstellungsweisen erhältlichen Polymeren ist gemeinsam, daß sie aus einem dreistufigen Herstellungsprozeß stammen. Der erste Herstellungsschritt a) umfaßt eine Polymerisation von mindestens einem Monomer in Gegenwart eines Polymers. Dieses Polymer liegt aufgrund seiner speziellen Eigenschaften, insbesondere aufgrund seiner ausreichend hohen Säurezahl, in der Polymerisationslösung in dispergierter Teilchenform vor. Das während des Schritts a) zugegebene Monomer wandert in das Innere der Polymerteilchen und wird dann mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Verfahren, polymerisiert. Hierdurch entsteht ein Polymer, das einen Kern aus dem polymerisierten Monomer aufweist, der von dem während der Polymerisation anwesenden Polymer (ausgewählt aus dem Polyesterpolyol, Polyurethan

und/oder Polyacrylat) umgeben ist. Dieser Aufbau entspricht im wesentlichen einer Core/Shell-Struktur.

Der Kern ist dabei je nach gewählten Verfahrensbedingungen vernetzt oder unvernetzt: Wird in dem Schritt a) mindestens ein ethylenisch monofunktionelles Monomer polymerisiert, weist das nach dem Verfahrensschritt a) entstandene Polymer einen unvernetzten Kern auf. Wird aber im Schritt a) mindestens ein ethylenisch monofunktionelles Monomer mit mindestens einem ethylenisch di- oder multifunktionellen Monomer polymerisiert, so entsteht ein Polymer mit einem vernetzten Kern.

Wichtig bei diesem Schritt a) ist, daß das aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählte Polymer in einer solch ausreichenden Menge vorliegt, daß das zugesetzte Monomer in der Reaktionsmischung ausreichend stabil dispergiert wird. Ansonsten würde die Polymerisation nur unvollständig verlaufen und schließlich zur Koagulation der gesamten Dispersion führen.

Der zweite Herstellungsschritt b) bewirkt, daß das aus Schritt a) stammende Polymereteilchen eine weitere Polymerschicht erhält. Auch hier wandert das im Schritt b) zugegebene Monomer in das aus Schritt a) stammende, aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählte Polymer (das die äußere Schale des Polymereteilchens aus Schritt a) bildet) und wird anschließend polymerisiert. Auf diese Weise erhält man ein Polymereteilchen, das einen Kern aus den polymerisierten Monomer(en) aus Schritt a), eine darauf befindliche erste Schale aus den polymerisierten Monomer(en) aus Schritt b) und eine darauf befindliche zweite Schicht aus dem aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählten Polymer aufweist. Wie zuvor unter Schritt a) ausgeführt, ist die den Kern umgebende Polymerschicht aus den Monomeren aus Schritt b) in Abhängigkeit von einem ethylenisch di- oder multifunktionellen Monomer vernetzt oder unvernetzt.

Wichtig sowohl bei dem Herstellungsschritt a) als auch b) ist, daß bei Verwendung einer Monomerenmischung aus mindestens einem ethylenisch monofunktionellen Monomer und mindestens einem ethylenisch di- oder multifunktionellen Monomer in einem dieser Herstellungsschritte das resultierende Polymer vollständig vernetzt ist (die vollständige Vernetzung bezieht sich aber nur auf das Polymer, das unmittelbar aus der Monomerenmischung erhältlich ist, und beispielsweise nicht auf das aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählten Polymer).

Den Grad der Vernetzung der Polymereteilchen erkennt man am Gehalt der unlöslichen Anteile. Die unlöslichen Anteile werden mittels der sogenannten „THF-Methode“ bestimmt. Hierzu werden in ein Zentrifugenröhrchen ca. 1 g der Mikrogeldispersion eingewogen, mit 10 ml Tetrahydrofuran versetzt und ca. 1 Minute lang in einem Ultra-

schallbad homogenisiert. Dann wird mittels einer Zentrifuge mit Festwinkel-Rotor 15 Minuten lang bei 13.500 U/min zentrifugiert. Anschließend wird der Überstand vorsichtig abdekantiert und das Röhrchen in einem Laborofen 6 h lang bei 105 °C getrocknet. Nach Abkühlen des Röhrchens wird der Rückstand zurückgewogen. Die unlöslichen Anteile werden gemäß folgender Formel berechnet:

$$\% \text{ Unlösliche Anteile} = \text{Rückstand} * 10000 / \text{Einwaage} * \% \text{ Festkörpergehalt} \\ \text{der Mikrogeldispersion}$$

Unter dem Begriff "vollständig vernetzt" werden solche Polymere verstanden, die einen unvernetzten Anteil – bezogen auf das aus den eingesetzten Monomeren stammende Polymer – von nicht mehr als 5 Gew-% aufweisen.

Im dritten Herstellungsschritt wird das aus dem Schritt b) stammende Polymerteilchen mit einem Vernetzer umgesetzt. Erst in diesem Schritt wird das aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählte Polymer vernetzt, wobei die funktionellen Gruppen des Vernetzers mit den OH-Gruppen diese Polymers reagieren. Die Menge an Vernetzer ist bei diesem Herstellungsschritt so zu wählen, daß diese letzte Polymerschicht entsprechend den zuvor genannten Kriterien vollständig vernetzt ist. Im allgemeinen liegt das Mengenverhältnis von aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählten Polymer zu Vernetzer zwischen 90:10 und 40:60.

Als Endprodukt erhält man ein Polymerteilchen, dessen Äußeres vollständig vernetzt ist. Aufgrund dieser Eigenschaft kann es an einer Lackfilmbildung nicht teilnehmen, und ist gegenüber anderen reaktionsfähigen Polymeren oder auch Vernetzern weitgehend inert.

Die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers eingesetzte ethylenisch monofunktionelle Verbindung kann in den Schritten a) und b) gleich oder verschieden sein.

Auch kann die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers eingesetzte ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich oder verschieden sein. Je höher der gewünschte Härtegrad oder die Vernetzungsdichte des erfindungsgemäßen Polymers sein soll, um so höher ist der Anteil ethylenisch di- oder multifunktioneller Verbindungen in den Schritten a) und b).

Besonders gute Ergebnisse können erhalten werden, wenn das während der Polymerisation anwesende Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist, die aus Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid stammt. Dies ermöglicht eine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit während der Vernetzung.

Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache könnte die vergleichsweise starke Acidität der Carboxylgruppe der Trimellithsäure sein.

Besonders geeignete Beispiele für die ethylenisch monofunktionelle Verbindung sind Alkylester oder Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure. Ebenso eignen sich Vinylacetat, Vinyltoluol, Styrol und/oder Acrylamid.

Als Alkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat sind solche mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bevorzugt, wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann.

Als Alkyl(meth)acrylat sind insbesondere Laurylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat und Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat zu nennen.

Besonders bevorzugt sind α -Ethylhexyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und tert.-Butyl(meth)acrylat.

Als Hydroxyalkyl(meth)acrylat sind bevorzugterweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat zu nennen.

Als ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung werden vorzugsweise Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureester polyfunktioneller Alkohole eingesetzt.

Insbesondere werden Allyl(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat verwendet.

Die zuvor genannten ethylenisch mono- bzw. di- oder multifunktionellen Verbindungen können alleine oder in Abmischung eingesetzt werden.

In Abmischung mit den ethylenisch monofunktionellen Verbindungen oder den ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindungen eignet sich insbesondere ein Polyester oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der im statistischen Mittel bis zu eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthält.

In Abmischung mit ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindungen eignet sich ebenfalls ein Polyester oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der im statistischen Mittel mindestens 1,5 polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthält.

Das Molekulargewicht des Polyesters oder des Polyurethans kann durch das Mengenverhältnis und die Funktionalität der eingesetzten Ausgangsverbindungen gesteuert werden.

Die Menge an polymerisierbaren Doppelbindungen im Polyester kann durch die Menge der in den Polyester eingebauten Polyole und/oder Polycarbonsäuren, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, gesteuert werden.

Je nach Viskosität des hergestellten Polyesters kann dieser zur besseren Handhabung in niedrigmolekularen ethylenisch monofunktionellen Verbindungen angelöst werden, die ebenfalls zur Polymerisation verwendet werden. Zur Herstellung des Polyesters eignen sich Polyole ohne polymerisierbare Doppelbindung wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexaethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropanediol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 1,3-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester, Dimethylolpropionsäure und perhydriertem Bisphenol A; Trimethylolpropan und Glycerin; sowie Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Di-(Trimethylolpropan).

Als Polycarbonsäuren ohne polymerisierbare Doppelbindung eignen sich Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Endomethylenetetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dodecandisäure, Dodecandicarbonsäure; dimere und polymere Fettsäuren und Trimellithsäure; sowie die möglichen Anhydride der zuvor genannten Säuren.

Als Polyole mit polymerisierbarer Doppelbindung eignen sich solche, ausgewählt aus der Gruppe

- von 1,4-Butandiol, Dimethylolpropionsäureallylester, Dimethylolpropionsäurevinylester, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether;
- der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Polyester; sowie
- der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an Dimethylolpropionsäure.

Als Polycarbonsäuren mit polymerisierbarer Doppelbindung eignen sich Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure sowie deren mögliche Anhydride.

Die Menge an polymerisierbaren Doppelbindungen im Polyurethan kann durch die Menge der in dem Polyurethan eingebauten Bausteine, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, gesteuert werden.

Je nach Viskosität des hergestellten Polyurethans kann zur besseren Handhabung in solchen niedrigmolekularen ethylenisch monofunktionellen Verbindungen angelöst werden, die ebenfalls zur Polymerisation verwendet werden.

Zur Herstellung des Polyurethans eignen sich Polyisocyanate aus der Gruppe von 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300).

Als Umsetzungsprodukte mit Polyisocyanat zur Herstellung des Polyurethans eignen sich die aus der Polyurethanchemie bekannten Rohstoffe wie Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, niedrigmolekulare Polyole und Diamine.

Zum Einbau von polymerisierbaren Doppelbindungen können niedrigmolekulare Polyole mit polymerisierbaren Doppelbindungen, Polyesterpolyole, die Bausteine mit polymerisierbaren Doppelbindungen enthalten und auch Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, verwendet werden.

Das im Schritt a) während der Polymerisation verwendete

- Polyesterpolyol kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.000; eine Säurezahl zwischen 35 und 150, besonders bevorzugt zwischen 40 und 120; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280;
- Polyurethan kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.500; eine Säurezahl zwischen 30 und 120, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280; und/oder

- Polyacrylat kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 2.500 und 20.000, besonders bevorzugt zwischen 4.000 und 10.000; eine Säurezahl zwischen 35 und 150, besonders bevorzugt zwischen 40 und 125; und eine OH-Zahl zwischen 100 und 250, besonders bevorzugt zwischen 150 und 200;

haben.

Dieses im Schritt a) während der Polymerisation verwendete Polyesterpolyol kann keine polymerisierbare Doppelbindung aufweisen und erhältlich sein aus der Umsetzung mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung.

Ebenso ist es möglich, daß dieses Polyesterpolyol im statistischen Mittel mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül aufweist und erhältlich ist aus der Umsetzung

- i. mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung;
- ii. mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung; oder
- iii. mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung.

Letzteres Polyesterpolyol ist dann zu empfehlen, wenn eine Copolymerisation mit den vinylischen Monomeren bevorzugt wird.

Die Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von

- Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Acelainsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Endomethylenetetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dodecandisäure, Dodecandicarbonsäure;
- dimeren und polymeren Fettsäuren sowie Trimellithsäure;

sowie den möglichen Anhydriden hiervon.

Das Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von

- Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexaethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 1,3-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester, Dimethylolpropionsäure und perhydriertem Bisphenol A;
- Trimethylolpropan und Glycerin; sowie
- Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Di-(Trimethylolpropan).

Die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisende Polycarbonsäure kann ausgewählt werden aus der Gruppe von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure sowie den möglichen Anhydriden hiervon.

Bei dem mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisenden Polyol handelt es sich insbesondere um

- 1,4-Butendiol, Dimethylolpropionsäureallylester, Dimethylolpropionsäurevinylester, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether;
- Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Polyester; sowie
- Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an Dimethylolpropionsäure.

Entsprechend einer weiteren, erfindungsgemäßen Ausführungsform kann das im Schritt a) während der Polymerisation verwendete Polyesterpolyol durch mindestens eine Monocarbonsäure modifiziert sein, wobei die Monocarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, isolierten oder konjugierten, linearen oder verzweigten Fettsäuren sowie der Benzoesäure oder Crotonsäure.

Als Fettsäure werden verzweigte oder unverzweigte Monocarbonsäuren mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen bezeichnet. Zu nennen sind insbesondere Linolsäure, Ölsäure, Sojafettsäure, Isononansäure oder Isostearinsäure.

Bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Vernetzer handelt es sich vorzugsweise um ein Aminoplastharz oder ein Polyisocyanat.

Als Polyisocyanat sind besonders 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300) zu nennen. Das Polyisocyanat kann hydrophil modifiziert werden, um so eine gleichmäßigere Vernetzung des Reaktionsproduktes zu erreichen.

Besonders ausgezeichnete Ergebnisse werden mit Melaminharzen erhalten.

Im Hinblick auf eine industrielle Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers hat es sich als günstig herausgestellt, wenn der Neutralisationsgrad des Polyesterpolyols während des gesamten Herstellungsvorgangs zwischen 30 und 100 %, insbesondere zwischen 50 und 80 %, liegt. Dies ermöglicht eine besonders hohe Konstanz der gewünschten Eigenschaften der hergestellten Polymere.

Die Auswahl des optimalen Neutralisationsgrades ist dem Fachmann bekannt und kann durch wenige Laborversuche ermittelt werden.

Die Polymerisation des erfindungsgemäßen Polymers entsprechend Schritt a) erfolgt anhand der bekannten Verfahren, die für eine radikalische Polymerisation in wäßriger Phase geeignet sind. Zu nennen ist hier das Verfahren der Emulsionspolymerisation. Es ist auch möglich, jedoch nicht zwingend, daß die Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines Düsenstrahldispersators oder eines Microfluidizers durchgeführt wird. Hierdurch können einheitlichere Teilchengrößenverteilungen erreicht werden.

Als Polymerisationsinitiatoren können die für die Emulsionspolymerisation üblichen Peroxodisulfate, Wasserstoffperoxid oder auch organische Peroxide verwendet werden. Es sind auch andere Initiatoren wie z.B. Azoisobuttersäuredinitril verwendbar.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Polymerisationsinitiierung durch ein Redoxsystem erwiesen. Dieses in der Emulsionspolymerisationstechnik gut bekannte Verfahren nutzt die Tatsache aus, daß Hydroperoxide durch geeignete Reduktionsmittel schon bei sehr niedrigen Temperaturen zum radikalischen Zerfall angeregt werden.

Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriummetabisulfit oder dessen Formaldehydanlagerungsprodukt (Na-Hydroxymethansulfinat). Sehr gut geeignet ist auch Isoascorbinsäure. Besonders vorteilhaft ist die Kombination aus tert.-Butylhydroperoxid, (Iso)ascorbinsäure und Eisen(II)sulfat.

Die Verwendung dieser Mischung hat den Vorteil, daß die Polymerisation bei Raumtemperatur gestartet werden kann.

Das erfindungsgemäße Polymer kann insbesondere für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in wäßrigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken für die Lackierung von Automobilen.

Die erfindungsgemäßen Polymere verleihen diesen wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen, Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch unterschiedliche Klarlacke, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben, wie Haftungs-, Steinschlag- und Schwitzwasserbeständigkeit, zeigen.

So können die erfindungsgemäßen Polymere ebenso gut für die Herstellung von wäßrigen Klarlacken, Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Um zu Polymeren in nicht-wäßriger Phase zu gelangen, muß den erfindungsgemäßen, in wäßriger Phase vorliegenden Polymeren, entsprechend einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, das Wasser entzogen werden.

Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, geschehen. Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Polymer in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung wird das in wäßriger Phase vorliegende Polymer in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, daß die wäßrige Polymerdispersion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben wird, der ein Schleppmittel, d.h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.

Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach Erreichen der Siedetemperatur des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d.h. Schleppmittel und Wasser)

in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer kontinuierlich durchgeführten azeotropen Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so daß nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerdispersion eingesetzt werden.

Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, daß das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Beschichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser in organischer Phase vorliegenden Polymere zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.

Dieses Verfahren zeichnet sich aufgrund der gleichzeitigen Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dergestalt durchgeführt, daß die wäßrige Polymerdispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird. Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken des Polymers an der Wand des Reaktors.

Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z.B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.

Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.

Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Polymer kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

Dieses in organischer Phase vorliegende erfindungsgemäße Polymer verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalliceffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.

Die erfindungsgemäßen Polymere können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coil-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Eine weitere Besonderheit des erfindungsgemäßen Polymers liegt in seiner hohen Scherbeständigkeit. Diese Eigenschaft ermöglicht erstmals eine Verwendung solcher Polymere zur Herstellung von Pigmentzubereitungen, insbesondere als Anreibemittel für Tönpasten. Hierdurch wird erreicht, daß die so hergestellten Tönpasten einen hohen Pigmentgehalt bei gleichzeitig niedriger Viskosität aufweisen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

BEISPIELE:

Herstellung der Ausgangsprodukte

Polyesterdispersion 1:

In einem 10 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 292,2 g 1,6-Hexandiol, 1386,9 g einer dimerisierten Fettsäure (Pripol[®] 1013 der Firma Unichema) und 1238,3 g Di-Trimethylolpropan eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 220°C. Bei einer Säurezahl unter 10 wird abgekühlt. Bei 150 °C werden 475,5 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 170 °C. Bei einer Säurezahl von 40 wird abgekühlt. Man erhält einen Polyester mit einem berechneten Molekulargewicht von 1400 und einer Hydroxylzahl von 250.

Bei einer Temperatur unterhalb 100 °C werden eine Mischung aus 124 g Dimethylethanolamin und 4012 g vollentsalztem Wasser zudosiert und nachfolgend 1902 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 35 % (60 Minuten bei 120 °C) und einem pH-Wert von 5,60. Der Neutralisationsgrad beträgt 60 %.

Polyesterdispersion 2:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 332,8 g Neopentylglykol, 283,2 g 1,6 Hexandiol, 696 g einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema) und 184,2 g Hexahydrophthalsäureanhydrid eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 220 °C. Bei einer Säurezahl unter 10 wird abgekühlt. Bei 150 °C werden 307,2 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 180 °C. Bei einer Säurezahl von 30 wird abgekühlt. Man erhält einen Polyester mit einem berechneten Molekulargewicht von 1870 und einer Hydroxylzahl von 83.

Bei einer Temperatur unterhalb 100 °C werden eine Mischung aus 42,7 g Dimethylethanolamin und 1380 g vollentsalztem Wasser zudosiert und nachfolgend 1910 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 % (60 Minuten bei 120 °C) und einem pH-Wert von 5,53. Der Neutralisationsgrad beträgt 60 %.

Polyester 3 (für Herstellung der PU-Dispersion 2):

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 1352 g Neopentylglykol eingewogen und auf 140 °C aufgeheizt. Bei 140 °C werden 1348 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 160 °C. Bei einer Säurezahl von 150 wird abgekühlt und mit 810 g Methylethylketon anverdünn. Man erhält einen Polyester mit einem berechneten Molekulargewicht von 3: und einer Hydroxylzahl von 295.

Polyacrylatdispersion 1:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und 2 Zulaufgefäßen werden 200 g Methylethylketon eingewogen und auf 80 °C aufgeheizt. Bei 80 °C wird aus einem Zulaufgefäß eine Mischung aus 289,6 g 2-Ethylhexylacrylat, 250,3 g 4-Hydroxybutylacrylat und

100,1 g Acrylsäure innerhalb von 2 Stunden gleichmäßig zudosiert. Aus einem zweiten Zulaufgefäß wird eine Mischung aus 24 g Azoisobuttersäuredinitril und 160 g Methylethylketon innerhalb von 2,5 Stunden gleichmäßig zudosiert. Beide Zuläufe werden gleichzeitig gestartet. Nach Beendigung des zweiten Zulaufes wird 1,5 Stunden nachpolymerisiert.

Danach wird eine Mischung aus 12,4 g Dimethylethanolamin und 900 g vollentsalztes Wasser zugegeben und anschließend das Methylethylketon durch Vakuumdestillation entfernt. Man erhält eine stabile Dispersion mit einer Säurezahl von 121 und einem Festkörpergehalt von 43 % (60 Minuten bei 120 °C).

Polyurethandispersion 1 (für Lackbeispiele):

In einem 6 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 602,3 g eines Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1440 auf Basis einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema) und 1,6-Hexandiol mit einer Säurezahl unter 3, 56 g Dimethylolpropionsäure, 306,2 g Tetramethylxylylendiisocyanat, 241 g Methylethylketon und 0,9 g Dibutylzinndilaurat eingewogen. Diese Mischung wird solange bei 80 °C gehalten, bis der Isocyanatgehalt 2,35 % beträgt. Anschließend werden 90,4 g Trimethylolpropan und 23 g Methylethylketon zugegeben und bei 80 °C auf einen Isocyanatgehalt von < 0,03 % gefahren. Danach werden eine Mischung aus 33,5 g Diemethylethanolamin und 1085 g vollentsalztem Wasser und anschließend 1598 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Nach einer Vakuumdestillation, in der das Methylethylketon entfernt wird, erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 28 % (60 Minuten bei 120 °C).

Polyurethandispersion 2:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 319,2 g des Polyesters 3, 150 g Di-Trimethylolpropan, 201 g Methylethylketon und 0,5 g Dibutylzinndilaurat eingeworfen. Diese Mischung wird auf 70 °C aufgeheizt. Bei 70 °C werden 265,9 g Tetramethylxylylendiisocyanat innerhalb einer Stunde zudosiert. Nach der Dosierung wird bei 80 °C gefahren, bis der Isocyanatgehalt < 0,03 % beträgt. Anschließend wird eine Mischung aus 32,1 g Dimethylethanolamin und 935 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Nach einer Vakuumdestillation, in der das Methylethylketon entfernt wird, erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 40 % (60 Minuten bei 120 °C).

Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere**Polymerdispersion 1:**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß werden 720 g der Polyesterdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 106 g Butylacrylat, 16,5 g Methylmethacrylat, 3,5 g Allylmethacrylat und 119 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,38 g Ascorbinsäure und 13,1 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0025 g Eisen II-Sulfat und 12,6 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 0,63 g Tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 14,4 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 41 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 30 °C nacheinander 227,1 g Butylacrylat, 24,9 g Hydroxyethylacrylat und 252 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,76 g Ascorbinsäure und 26,2 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,005 g Eisen II-Sulfat und 25,6 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 1,26 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 28,8 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 45 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation wird bei 35 °C eine Mischung aus 0,38 g Ascorbinsäure und 20 g vollentsalztem Wasser in 5 Minuten zudosiert.

Nach 15 Minuten werden 303 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 718 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 5 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 6,4 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 26 % (60 Minuten bei 120°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

Polymerdispersion 2:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß werden 720 g der Polyesterdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 126 g Butylacrylat und 119 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,38 g Ascorbinsäure und 13,1 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0025 g Eisen II-Sulfat und 12,6 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Anschließend wird eine Mischung aus 0,63 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 14,4 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die

Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 39 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 30 °C nacheinander 195,3 g Butylacrylat und 56,7 g Ethylenglykoldimethacrylat zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,76 g Ascorbinsäure und 26,2 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,005 g Eisen II-Sulfat und 25,6 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Anschließend wird eine Mischung aus 1,26 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 28,8 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 59 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation wird bei 35 °C eine Mischung aus 0,38 g Ascorbinsäure und 20 g vollentsalztem Wasser in 5 Minuten zudosiert.

Nach 15 Minuten werden 303 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 641 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei 80 °C 5 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 6,4 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 34 % (60 Minuten bei 120 °C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

Polymerdispersion 3:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß werden 720 g der Polyesterdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 252,8 g Butylacrylat, 7,8 g Hexandioldiacrylat und 240 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,79 g Ascorbinsäure und 23,5 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0034 g Eisen II-Sulfat und 26,1 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Anschließend wird eine Mischung aus 1,87 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 29,5 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 46 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 30 °C nacheinander 221 g Butylacrylat, 39,1 g Ethylenglykoldimethacrylat und 310 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,79 g Ascorbinsäure und 23,5 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0034 g Eisen II-Sulfat und 26,1 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 1,87 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 29,5 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 44 °C.

Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation wird bei 35 °C eine Mischung aus 0,4 g Ascorbinsäure und 12 g vollentsalztem Wasser in 5 Minuten zudosiert.

Nach 15 Minuten werden 31,1 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 290 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei 80 °C 5 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 6,4 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 31 % (60 Minuten bei 120 °C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

Polymerdispersion 4:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß werden 720 g der Polyesterdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 453,6 g Butylacrylat und 446 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 1,37 g Ascorbinsäure und 47,2 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,009 g Eisen II-Sulfat und 45,4 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Anschließend wird eine Mischung aus 2,27 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 51,8 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 58 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 30 °C nacheinander 50,4 g Methylmethacrylat und 240 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,15 g Ascorbinsäure und 5,2 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,001 g Eisen II-Sulfat und 5 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 0,25 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 5,8 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 34 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation wird bei 35 °C eine Mischung aus 0,4 g Ascorbinsäure und 12 g vollentsalztem Wasser in 5 Minuten zudosiert.

Nach 15 Minuten werden 120 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® der Firma Dyno Cytec) und 334 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei 80 °C 5 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 6,4 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 % (60 Minuten bei 120 °C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

Polymerdispersion 5:

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 645 g Polyurethandispersion 2 eingewogen und unter Rühren nacheinander 253 g Butylacrylat, 5,3 g Allylmethacrylat, 1 g Dimethylethanolamin und 611 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,8 g Ascorbinsäure und 26,9 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0034 g Eisen II-Sulfat und 25,5 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 1,3 g Tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 29,4 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 35 °C.

Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 35 °C 250 g Butylacrylat und 7,8 g Ethylenglykoldimethacrylat zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,8 g Ascorbinsäure und 26,9 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0034 g Eisen II-Sulfat und 25,5 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 1,3 g Tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 29,4 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 56 °C.

Nach 15 Minuten werden 122,9 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 470 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 5,8 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 33 % (60 Minuten bei 120 °C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

Polymerdispersion 6:

In einem 2 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 233 g Acrylatdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 200 g Butylacrylat, 5,8 g Dimethylethanolamin und 284 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,6 g Ascorbinsäure und 22 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,008 g Eisen II-Sulfat und 33 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 1,5 g Tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 24 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 55 °C.

Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltempertaur der Polymerisation werden bei 35 °C 194 g Butylacrylat und 6 g Allylmethacrylat zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,6 g Ascorbinsäure und 22 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,008 g Eisen II-sulfat und 33 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 1,5 g Tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 24 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 67 °C.

Nach 15 Minuten werden 53,5 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 64 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und eine Mischung aus 9,9 g Dimethylethanolamin und 90 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 35 % (60 Minuten bei 120 °C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere

Anwendungsbeispiel 1:

Zur Herstellung eines Metallic-Wasserbasislackes werden 107,1 g der Polyurethandispersion 1 und 288,5 g der erfindungsgemäßen Polymerdispersion 1, eine Mischung aus 50 g Polyesterdispersion 2, 0,4 g Dimethylethanolamin und 35 g vollentsalztem Wasser, 16,6 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 42,9 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze, vorher angeteigt in 56,2 g Butylglykol und 31,6 g n-Butanol und einer Mischung aus 24,6 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 46 g vollentsalztem Wasser zu einem Lack verarbeitet. Mit Dimethylethanolamin wird der pH-Wert auf 8,00 bis 8,30 und mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität von 101 mPa·s eingestellt (gemessen bei 1000 s⁻¹).

Anwendungsbeispiel 2:

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 220,6 g der erfindungsgemäßen Polymerdispersion 2.

Anwendungsbeispiel 3:

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 241,9 g der erfindungsgemäßen Polymerdispersion 3.

Anwendungsbeispiel 4:

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 250 g der erfindungsgemäßen Polymerdispersion 4.

Anwendungsbeispiel 5:

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 234,4 g Polymerdispersion 5.

Anwendungsbeispiel 6:

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 214,3 g Polymerdispersion 6.

Vergleichsbeispiel 1:

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 250 g einer Microgeldispersion, hergestellt entsprechend dem Beispiel 4b) aus der EP-0 808 333 B1.

Vergleichsbeispiel 2:

Es wird so verfahren wie in Lackbeispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 125 g einer Microgeldispersion, hergestellt entsprechend dem Beispiel 4b) aus der EP-0 808 333 und 110,3 g einer Microgeldispersion, hergestellt aus dem Beispiel 9 aus der DE 39 40 316.

Vergleichsbeispiel 3

Zu der in Beispiel 4b) aus EP-0 808 333 B1 angegebenen Menge an hergestellter Microgeldispersion werden anschließend 492 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 500 g vollentsalztes Wasser zugegeben und der Ansatz auf 80 °C aufgeheizt. Bei Erreichen der Temperatur von 80 °C koaguliert der Ansatz und ist so einer weiteren Verarbeitung nicht zugänglich.

Prüfung der Haftung unter Pulver/Pulverslurry:

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungs- und Vergleichsbeispielen hergestellten wässrigen Basislacke werden jeweils auf zwei mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack (Enviro Prime der Fa. PPG) und einem handelsüblichen Füller lackierte Stahlbleche mit einer Größe von 10 x 20 cm so gespritzt, daß Lackfilme mit einer Trockenfilmdicke von 12 - 15 µm erhalten werden. Die applizierten Naßfilme werden nach einer Vortrockenzeit von 5 min bei 60 °C jeweils mit einem handelsüblichen Pulverklarlack (PCC 10106 der Fa. PPG, Trockenschichtdicke 65 µm) und einer Pulverklarlackslurry (hergestellt nach dem Beispiel aus der DE 196 13 547 C2, Trockenschichtdicke 40 µm) lackiert und nach einer Vortrocknung von 10 Minuten bei 60 °C anschließend 30 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

Die fertigen Lacke werden entsprechend der EN/ISO-Vorschrift 2409 (mittels Gitterschnitt) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle angegeben. Hierbei bedeuten "Gt 0" sehr gut und "Gt 5" völlig unbrauchbar. Der von der Automobilindustrie akzeptierte Grenzwert liegt bei Gt 1.

Prüfung der Neigung zum "mud-cracking" unter Pulverslurry:

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungs- und Vergleichsbeispielen hergestellten wässrigen Basislacke werden jeweils auf ein mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack (Enviro Prime der Firma PPG) und einem handelsüblichen Füller lackiertes Stahlblech mit einer Größe von 20 x 50 cm so gespritzt, daß eine Trockenschichtdicke von 15 µm erhalten wird. Anschließend wird mit einer Pulverklarlackslurry (hergestellt nach dem Beispiel aus der DE 196 13 547 C2, Trockenschichtdicke 45 µm) lackiert. Nach einer Vortrocknung von 10 Minuten bei 50 °C werden die Schichten anschließend 30 Minuten bei 150 °C eingebrannt.

Das Auftreten von "mud-cracking" wird visuell beurteilt.

Prüfung der Laufsicherheit:

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungs- und Vergleichsbeispielen hergestellten wässrigen Basislacke werden mittels eines Spritzautomaten mit Druckluftzerstäubung auf eine senkrecht stehende Lochtafel mit einer keilförmig aufgebauten Trockenschichtdicke von 10 - 35 µm appliziert. Nach 3 Minuten Ablüften werden die Bleche senkrecht stehend 5 Minuten bei 80 °C vorgetrocknet und anschließend 10 Minuten bei 130 °C eingebrannt. Es wird die Schichtdicke des Basislackes angegeben, bei der die ersten Läufer beobachtet werden.

In der nachfolgenden Tabelle I sind die Ergebnisse der einzelnen Tests aufgeführt.

Tabelle I

Lackbeispiele	Viskosität (bei 1000 s⁻¹)	Haftung unter Slurry	mud-cracking	Haftung unter Pulver	Läufer- grenze
Beispiel 1	101 mPas	Gt 0 - 1	nein	Gt 0 - 1	30 µm
Beispiel 2	99 mPas	Gt 0 - 1	nein	Gt 0 - 1	29 µm
Beispiel 3	103 mPas	Gt 0 - 1	nein	Gt 0 - 1	32 µm
Beispiel 4	103 m Pas	Gt 0	nein	Gt 0	27 µm
Beispiel 5	104 mPas	Gt 0 - 1	nein	Gt 0 - 1	28 µm
Beispiel 6	106 m Pas	Gt 0 - 1	nein	Gt 0 - 1	26 µm
Vergleichsbsp. 1	101 mPas	Gt 2	nein	Gt 2	14 µm
Vergleichsbsp. 2	98 mPas	Gt 5	ja	Gt 5	18 µm

Die Tabelle I zeigt deutlich, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Polymere Lackierungen erhalten werden, die sich durch eine sehr gute Haftung unter Klarlacken auf Basis von Pulver oder Pulverslurry auszeichnen.

Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele eine sehr gute Aluminiumorientierung sowie einen ausgezeichneten Decklackstand.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) In wässriger Phase dispergiertes Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus

- i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem

- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
- Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
- Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

- iii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

2) In wässriger Phase dispergiertes Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
- i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem
- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
 - Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
 - Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
- ii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
 - iii) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.
- 3) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
- i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
 - ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem

- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
 - Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
 - Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
- iii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
 - iv) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iv) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

- 4) In wässriger Phase dispergiertes Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus
- i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem
- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
 - Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine,

aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder

- Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

- ii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (ii) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

- 5) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich ist.
- 6) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) verschieden ist.
- 7) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich ist.
- 8) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) verschieden ist.
- 9) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählte Polymer im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist, die aus Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid stammt.

- 10) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkylester oder Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure.
- 11) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung Vinylacetat, Vinyltoluol, Styrol, Acrylamid oder ein Alkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ist.
- 12) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von Laurylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat und Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat.
- 13) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von α -Ethylhexyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und tert.-Butyl(meth)acrylat.
- 14) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat.
- 15) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionellen Alkoholen.
- 16) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Allyl(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat ist.

- 17) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung teilweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der bzw. das im statistischen Mittel bis zu eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthält.
- 18) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung teilweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der bzw. das im statistischen Mittel mindestens 1,5 polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthält.
- 19) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im Schritt a) während der Polymerisation verwendete
- Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.000; eine Säurezahl zwischen 35 und 150, besonders bevorzugt zwischen 40 und 120; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280;
 - Polyurethan ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.500; eine Säurezahl zwischen 30 und 120, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280; und/oder
 - das Polyacrylat ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 2.500 und 20.000, besonders bevorzugt zwischen 4.000 und 10.000; eine Säurezahl zwischen 35 und 150, besonders bevorzugt zwischen 40 und 125; und eine OH-Zahl zwischen 100 und 250, besonders bevorzugt zwischen 150 und 200; hat.
- 20) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im Schritt a) während der Polymerisation verwendete Polyesterpolyol keine polymerisierbare Doppelbindung aufweist und erhältlich ist aus der Umsetzung mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung.

- 21) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol im statistischen Mittel mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül aufweist und erhältlich ist aus der Umsetzung
- i) mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung;
 - ii) mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung; oder
 - iii) mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung.
- 22) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von
- Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Endomethylenetetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dodecandisäure, Dodecandicarbonsäure;
 - dimeren und polymeren Fettsäuren sowie Trimellithsäure;
- sowie den möglichen Anhydriden hiervon.
- 23) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von
- Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexaethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 1,3-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester, Dimethylolpropionsäure und perhydrierem Bisphenol A;
 - Trimethylolpropan und Glycerin; sowie
 - Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Di-(Trimethylolpropan).

- 24) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisende Polycarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure sowie den möglichen Anhydriden hiervon.
- 25) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisende Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe
- von 1,4-Butendiol, Dimethylolpropionsäureallylester, Dimethylolpropionsäurevinylester, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether;
 - der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Polyester; sowie
 - der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an Dimethylolpropionsäure.
- 26) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol durch mindestens eine Monocarbonsäure modifiziert ist, ausgewählt aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, isolierten oder konjugierten, linearen oder verzweigten Fettsäuren sowie der Benzoessäure oder Crotonsäure.
- 27) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure 5 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist und insbesondere Linolsäure, Ölsäure, Sojafettsäure, Isononansäure oder Isostearinsäure ist.
- 28) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Aminoplastharz oder ein Polyisocyanat ist.
- 29) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminoplastharz ein Melaminharz ist.
- 30) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohex-

ylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanato-hexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300).

- 31) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach Anspruch 28 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat hydrophil modifiziert ist.
- 32) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des Polyesterpolyols während des gesamten Herstellungsvorgangs zwischen 30 und 100 %, insbesondere zwischen 50 und 80 %, liegt.
- 33) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation entsprechend Schritt a) als Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines Düsenstrahldispersgators oder eines Wasserstrahlemulgators durchgeführt wird.
- 34) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation entsprechend Schritt a) als Redoxpolymerisation unter Verwendung von Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat und mindestens eines Hydroperoxids durchgeführt wird.
- 35) In wäßriger Phase dispergiertes Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in eine wasserfreie Form überführt wird.
- 36) Verwendung eines in wäßriger Phase dispergiertes Polymers nach einem der vorhergehenden Ansprüche für wäßrige oder lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen.
- 37) Verwendung eines Polymers nach Anspruch 36 für wäßrige oder lösemittelhaltige Basislacke, Effektbasislacke oder Klarlacke in der Automobilindustrie.
- 38) Verwendung eines Polymers nach Anspruch 36 oder 37 für wäßrige oder lösemittelhaltige Pigmentzubereitungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/01259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F285/00 C09D151/00 C09D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 927 875 A (MASKA RUDOLF ET AL) 22 May 1990 (1990-05-22) claims 1,3,5-8	1
A	US 4 777 207 A (REDMAN RICHARD P) 11 October 1988 (1988-10-11) claim 1	1
A	US 5 786 420 A (GRANDHEE SUNITHA) 28 July 1998 (1998-07-28) column 2, line 66 -column 4, line 6	1
P, A	EP 0 947 557 A (BAYER AG) 6 October 1999 (1999-10-06) the whole document	1-38

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2001

Date of mailing of the international search report

05/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interr. Application No

PCT/DE 00/01259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4927875 A	22-05-1990	US 4916181 A AU 2295288 A AU 5077490 A EP 0309901 A JP 1110552 A	10-04-1990 25-05-1989 01-11-1990 05-04-1989 27-04-1989
US 4777207 A	11-10-1988	AU 3184984 A CA 1236616 A EP 0137603 A ES 535160 D ES 8506772 A GB 2145099 A, B JP 60060120 A NZ 209083 A ZA 8405964 A ZW 11784 A	21-02-1985 10-05-1988 17-04-1985 16-07-1985 16-11-1985 20-03-1985 06-04-1985 31-03-1987 27-03-1985 19-11-1986
US 5786420 A	28-07-1998	US 5969030 A US 5569715 A AU 692399 B AU 6063596 A CA 2181934 A CN 1146996 A EP 0755946 A JP 9221506 A BR 9603148 A	19-10-1999 29-10-1996 04-06-1998 30-01-1997 25-01-1997 09-04-1997 29-01-1997 26-08-1997 05-05-1998
EP 0947557 A	06-10-1999	DE 19814061 A JP 11323062 A	07-10-1999 26-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01259

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F285/00 C09D151/00 C09D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 927 875 A (MASKA RUDOLF ET AL) 22. Mai 1990 (1990-05-22) Ansprüche 1,3,5-8	1
A	US 4 777 207 A (REDMAN RICHARD P) 11. Oktober 1988 (1988-10-11) Anspruch 1	1
A	US 5 786 420 A (GRANDHEE SUNITHA) 28. Juli 1998 (1998-07-28) Spalte 2, Zeile 66 -Spalte 4, Zeile 6	1
P,A	EP 0 947 557 A (BAYER AG) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) das ganze Dokument	1-38

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4927875 A	22-05-1990	US 4916181 A	10-04-1990
		AU 2295288 A	25-05-1989
		AU 5077490 A	01-11-1990
		EP 0309901 A	05-04-1989
		JP 1110552 A	27-04-1989
US 4777207 A	11-10-1988	AU 3184984 A	21-02-1985
		CA 1236616 A	10-05-1988
		EP 0137603 A	17-04-1985
		ES 535160 D	16-07-1985
		ES 8506772 A	16-11-1985
		GB 2145099 A, B	20-03-1985
		JP 60060120 A	06-04-1985
		NZ 209083 A	31-03-1987
		ZA 8405964 A	27-03-1985
		ZW 11784 A	19-11-1986
US 5786420 A	28-07-1998	US 5969030 A	19-10-1999
		US 5569715 A	29-10-1996
		AU 692399 B	04-06-1998
		AU 6063596 A	30-01-1997
		CA 2181934 A	25-01-1997
		CN 1146996 A	09-04-1997
		EP 0755946 A	29-01-1997
		JP 9221506 A	26-08-1997
		BR 9603148 A	05-05-1998
EP 0947557 A	06-10-1999	DE 19814061 A	07-10-1999
		JP 11323062 A	26-11-1999

REPLACED BY
ART 84 AMEND183/98004WO-1
April 20, 2000

Claims

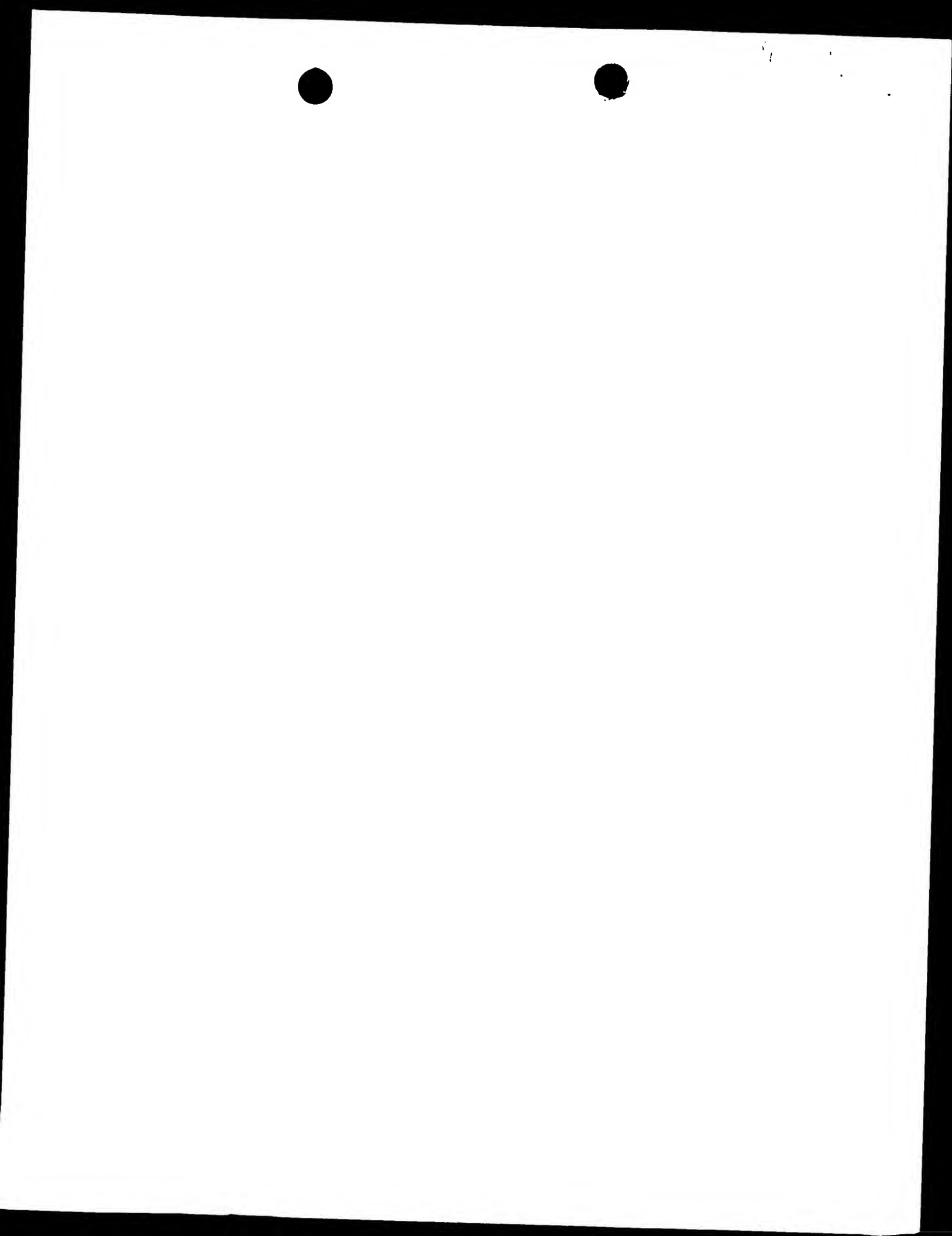
- 1) A Polymer dispersed in an aqueous phase, obtainable by a multistage polymerization process which involves conducting
- 5 a) in a first step, an aqueous-phase polymerization of a monomer mixture comprising
- i) from 7.5 to 93% by weight of at least one ethylenically monofunctional compound;
- 10 ii) from 0.3 to 47.5% by weight of at least one ethylenically difunctional or polyfunctional compound;
- in the presence of a polymer selected from a
- polyesterpolyol having a number-average molecular weight of from 500 to 10 000, an acid number of between 22 and 224, and
- 15 an OH number of between 60 to 400;
- polyurethane having a number-average molecular weight of from 500 to 20 000, an acid number of between 25 and 150, and an OH number of between 50 to 350, said
- 20 polyurethane containing on average per molecule at least one free carboxyl group originating from a polyesterpolyol; and/or
- polyacrylate having a number-average
- 25 molecular weight of from 2 000 to 100 000, an acid number of between 25 and 300, and an OH number of between 50 to 250;
- b) in a subsequent step, a reaction of the
- 30 product obtained from step a) with
- iii) from 5 to 85% by weight of at least one ethylenically monofunctional compound;
- the sum of the fractions of components (i) to (iii) being 100% by weight;



followed by a reaction of the product obtained from step b) with a crosslinker.

- 2) A polymer dispersed in an aqueous phase,
5 obtainable by a multistage polymerization process which involves conducting
- a) in a first step, an aqueous-phase polymerization of a monomer mixture comprising
- 10 i) from 15 to 95% by weight of at least one ethylenically monofunctional compound;
in the presence of a polymer selected from a
- polyesterpolyol having a number-average molecular weight of from 500 to 10 000, an acid number of between 22 and 224, and
15 an OH number of between 60 to 400;
 - polyurethane having a number-average molecular weight of from 500 to 20 000, an acid number of between 25 and 150, and
20 an OH number of between 50 to 350, said polyurethane containing on average per molecule at least one free carboxyl group originating from a polyesterpolyol; and/or
 - polyacrylate having a number-average
25 molecular weight of from 2 000 to 100 000, an acid number of between 25 and 300, and an OH number of between 50 to 250;
- b) in a subsequent step, a reaction of the
30 product obtained from step a) with
- ii) from 2.5 to 83% by weight of at least one ethylenically monofunctional compound;
 - iii) from 0.1 to 42.5% by weight of at least
35 one ethylenically difunctional or polyfunctional compound;
- the sum of the fractions of components (i) to (iii) being 100% by weight;
followed by a reaction of the product obtained from step b) with a crosslinker.

3. A polymer dispersed in an aqueous phase, obtainable by a multistage polymerization process which involves conducting
- 5 a) in a first step, an aqueous-phase polymerization of a monomer mixture comprising
- i) from 7.5 to 93% by weight of at least one ethylenically monofunctional compound;
- 10 ii) from 0.3 to 47.5% by weight of at least one ethylenically difunctional or polyfunctional compound;
- in the presence of a polymer selected from a
- polyesterpolyol having a number-average molecular weight of from 500 to 10 000, an acid number of between 22 and 224, and
- 15 an OH number of between 60 to 400;
- polyurethane having a number-average molecular weight of from 500 to 20 000, an acid number of between 25 and 150, and
- 20 an OH number of between 50 to 350, said polyurethane containing on average per molecule at least one free carboxyl group originating from a polyesterpolyol; and/or
- 25 - polyacrylate having a number-average molecular weight of from 2 000 to 100 000, an acid number of between 25 and 300, and an OH number of between 50 to 250;
- 30 b) in a subsequent step, a reaction of the product obtained from step a) with
- iii) from 2.5 to 83% by weight of at least one ethylenically monofunctional compound;
- (iv) from 0.1 to 42.5% by weight of at least
- 35 one ethylenically difunctional or polyfunctional compound;
- the sum of the fractions of components (i) to (iv) being 100% by weight;



followed by a reaction of the product obtained from step b) with a crosslinker.

- 4) A polymer dispersed in an aqueous phase,
5 obtainable by a multistage polymerization process
which involves conducting
a) in a first step, an aqueous-phase
polymerization of a monomer mixture comprising
i) from 15 to 95% by weight of at least one
10 ethylenically monofunctional compound;
in the presence of a polymer selected from a
- polyesterpolyol having a number-average
molecular weight of from 500 to 10 000,
an acid number of between 22 and 224, and
15 an OH number of between 60 to 400;
- polyurethane having a number-average
molecular weight of from 500 to 20 000,
an acid number of between 25 and 150, and
an OH number of between 50 to 350, said
20 polyurethane containing on average per
molecule at least one free carboxyl group
originating from a polyesterpolyol;
and/or
- polyacrylate having a number-average
25 molecular weight of from 2 000 to
100 000, an acid number of between 25 and
300, and an OH number of between 50 to
250;
b) in a subsequent step, a reaction of the
30 product obtained from step a) with
ii) from 5 to 85% by weight of at least one
ethylenically monofunctional compound;
the sum of the fractions of components (i) and
(ii) being 100% by weight;
35 followed by a reaction of the product obtained
from step b) with a crosslinker.
- 5) The polymer dispersed in an aqueous phase, as
claimed in claim 3, characterized in that the

ethylenically difunctional or polyfunctional compound in steps a) and b) is the same.

5 6) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 3, characterized in that the ethylenically difunctional or polyfunctional compound in steps a) and b) is different.

10 7) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the ethylenically monofunctional compound in steps a) and b) is the same.

15 8) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the ethylenically monofunctional compound in steps a) and b) is different.

20 9) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the polymer selected from a polyesterpolyol, polyurethane and/or polyacrylate contains on average per molecule at least one free carboxyl group that originates from trimellitic acid or trimellitic anhydride.

30 10) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the ethylenically monofunctional compound is selected from the group of the alkyl esters or hydroxyalkyl esters of acrylic or methacrylic acid.

35 11) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 10, characterized in that the ethylenically monofunctional compound is vinyl acetate, vinyltoluene, styrene, acrylamide or an

alkyl (meth)acrylate or hydroxyalkyl (meth)acrylate having from 1 to 18 carbon atoms in the alkyl radical.

- 5 12) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 11, characterized in that the alkyl (meth)acrylate is selected from the group of lauryl acrylate, isobornyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, tert-butylcyclohexyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, and trimethylcyclohexyl (meth)acrylate.
- 10
- 13) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 11, characterized in that the alkyl (meth)acrylate is selected from the group of α -ethylhexyl (meth)acrylate, methyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, and tert-butyl (meth)acrylate.
- 15
- 20 14) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 11, characterized in that the hydroxyalkyl (meth)acrylate is selected from the group of 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxybutyl (meth)acrylate, hexane-1,6-diol mono(meth)acrylate, and 4-hydroxybutyl (meth)acrylate.
- 25
- 15) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the ethylenically difunctional or polyfunctional compound is selected from the group of the diacrylates, triacrylates and/or (meth)acrylic esters of polyfunctional alcohols.
- 30
- 35
- 16) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 15, characterized in that the ethylenically difunctional or polyfunctional

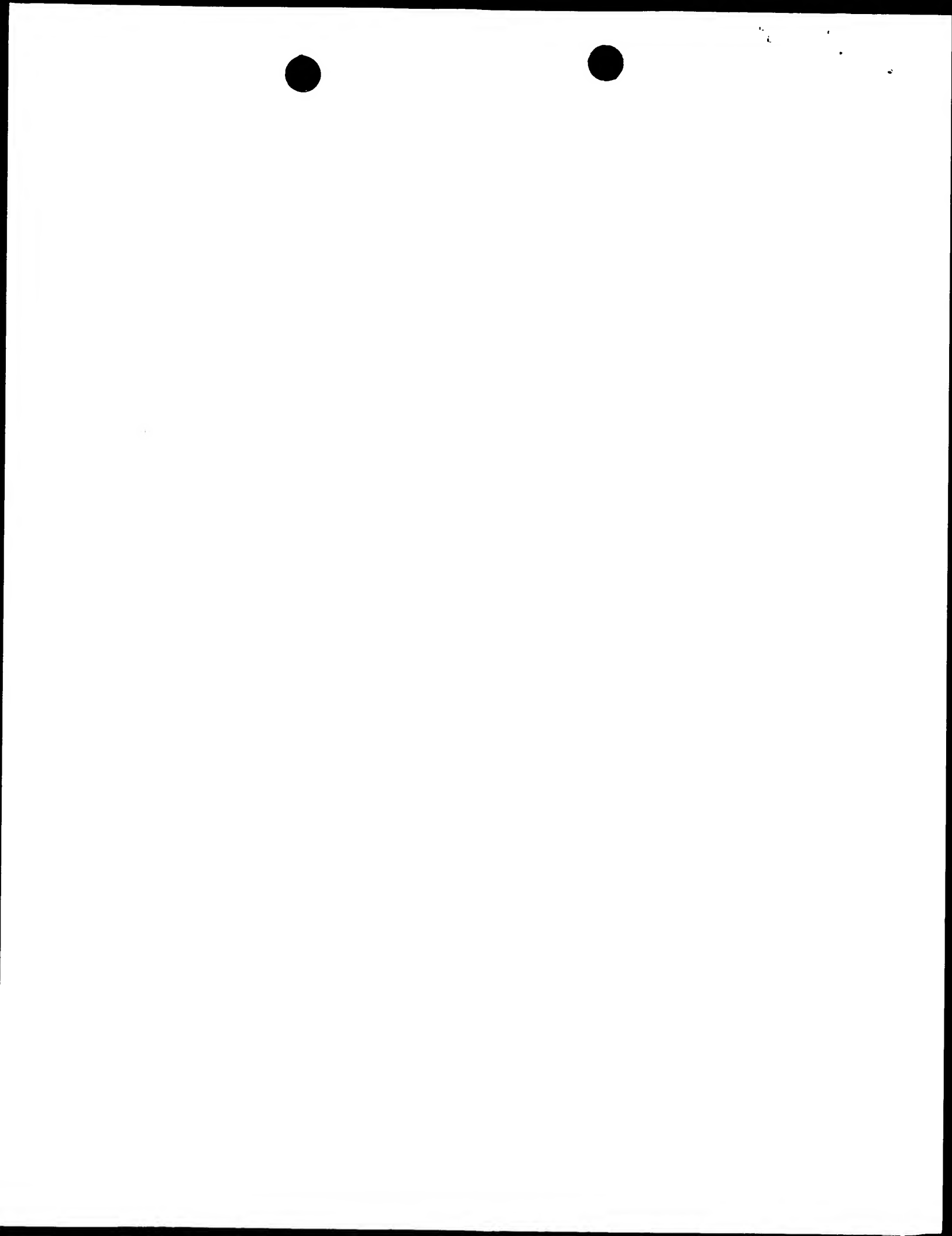
compound is allyl (meth)acrylate, hexanediol
di(meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)-
acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate,
butanediol di(meth)acrylate or trimethylolpropane
5 tri(meth)acrylate.

17) The polymer dispersed in an aqueous phase, as
claimed in any of the preceding claims,
characterized in that the ethylenically
10 monofunctional compound is in part a polyester or
polyurethane having an acid number of less than 5,
in particular less than 3, which contains on
average per molecule up to one polymerizable
double bond.

18) The polymer dispersed in an aqueous phase, as
claimed in any of the preceding claims,
characterized in that the ethylenically
difunctional or polyfunctional compound is in part
20 a polyester or polyurethane having an acid number
of less than 5, in particular less than 3, which
contains on average per molecule at least 1.5
polymerizable double bonds.

19) The polymer dispersed in an aqueous phase, as
claimed in any of the preceding claims,
characterized in that of the polymers used in step
a) during the polymerization the

- polyesterpolyol has a number-average molecular
30 weight of between 700 and 5 000, with
particular preference between 750 and 2 000;
an acid number of between 35 and 150, with
particular preference between 40 and 120; and
an OH number of between 150 and 300, with
35 particular preference between 220 and 280;
- polyurethane has a number-average molecular
weight of between 700 and 5 000, with
particular preference between 750 and 2 500;
an acid number of between 30 and 120, with



particular preference between 40 and 80; and
an OH number of between 150 and 300, with
particular preference between 220 and 280;
and/or

5 polyacrylate has a number-average molecular
weight of between 2 500 and 20 000, with
particular preference between 4 000 and
10 000; an acid number of between 35 and 150,
with particular preference between 40 and 125;
10 and an OH number of between 100 and 250, with
particular preference between 150 and 200.

20) The polymer dispersed in an aqueous phase, as
claimed in any of the preceding claims,
15 characterized in that the polyesterpolyol used in
step a) during the polymerization contains no
polymerizable double bond and is obtainable from
the reaction of at least one polycarboxylic acid
without a polymerizable double bond with at least
20 one polyol without a polymerizable double bond.

21) The polymer dispersed in an aqueous phase, as
claimed in any of claims 1 to 19, characterized in
that the polyesterpolyol contains on average per
25 molecule at least one polymerizable double bond
and is obtainable from the reaction

- i) of at least one polycarboxylic acid without
a polymerizable double bond with at least
one polyol having at least one
30 polymerizable double bond;
- ii) of at least one polycarboxylic acid having
at least one polymerizable double bond with
at least one polyol without a polymerizable
double bond; or
- 35 iii) of at least one polycarboxylic acid having
at least one polymerizable double bond with
at least one polyol having at least one
polymerizable double bond.

22) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 20 or 21, characterized in that the polycarboxylic acid without a polymerizable double bond is selected from the group of

- 5 • succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, terephthalic acid, phthalic acid, isophthalic acid, endomethylenetetrahydrophthalic acid, 1,2-cyclohexane-dicarboxylic acid, 1,3-cyclohexane-dicarboxylic acid, 1,4-cyclohexane-dicarboxylic acid, dodecanedioic acid, dodecanedicarboxylic acid;
- 10 • dimeric and polymeric fatty acids, and trimellitic acid;
- 15 and the possible anhydrides thereof.

23) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims 20 or 22, characterized in that the polyol without a polymerizable double bond is selected from the group of

- 20 • ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, hexaethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butanediol, 25 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 2,2-dimethylpropanediol, 2,2,4-trimethylpentanediol, 1,3-dimethylolcyclohexane, 1,4-dimethylolcyclohexane, hydroxypivalic acid 30 neopentyl glycol monoester, dimethylolpropionic acid, and perhydrogenated bisphenol A;
- trimethylolpropane and glycerol; and
- pentaerythritol, dipentaerythritol, and 35 di(trimethylolpropane).

24) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of claims 21 to 23, characterized in that the polycarboxylic acid having at least

one polymerizable double bond is selected from the group of maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, and aconitic acid, and the possible anhydrides thereof.

5

25) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of claims 21 to 24, characterized in that the polyol having at least one polymerizable double bond is selected from the group

10

- of 1,4-butenediol, allyl dimethylolpropionate, vinyl dimethylolpropionate, trimethylolpropane monoallyl ether, glycerol monoallyl ether;

15

- the adducts of allyl glycidyl ether or glycidyl (meth)acrylate with a polyester containing a carboxyl group; and

20

- the adducts of allyl glycidyl ether or glycidyl (meth)acrylate with dimethylolpropionic acid.

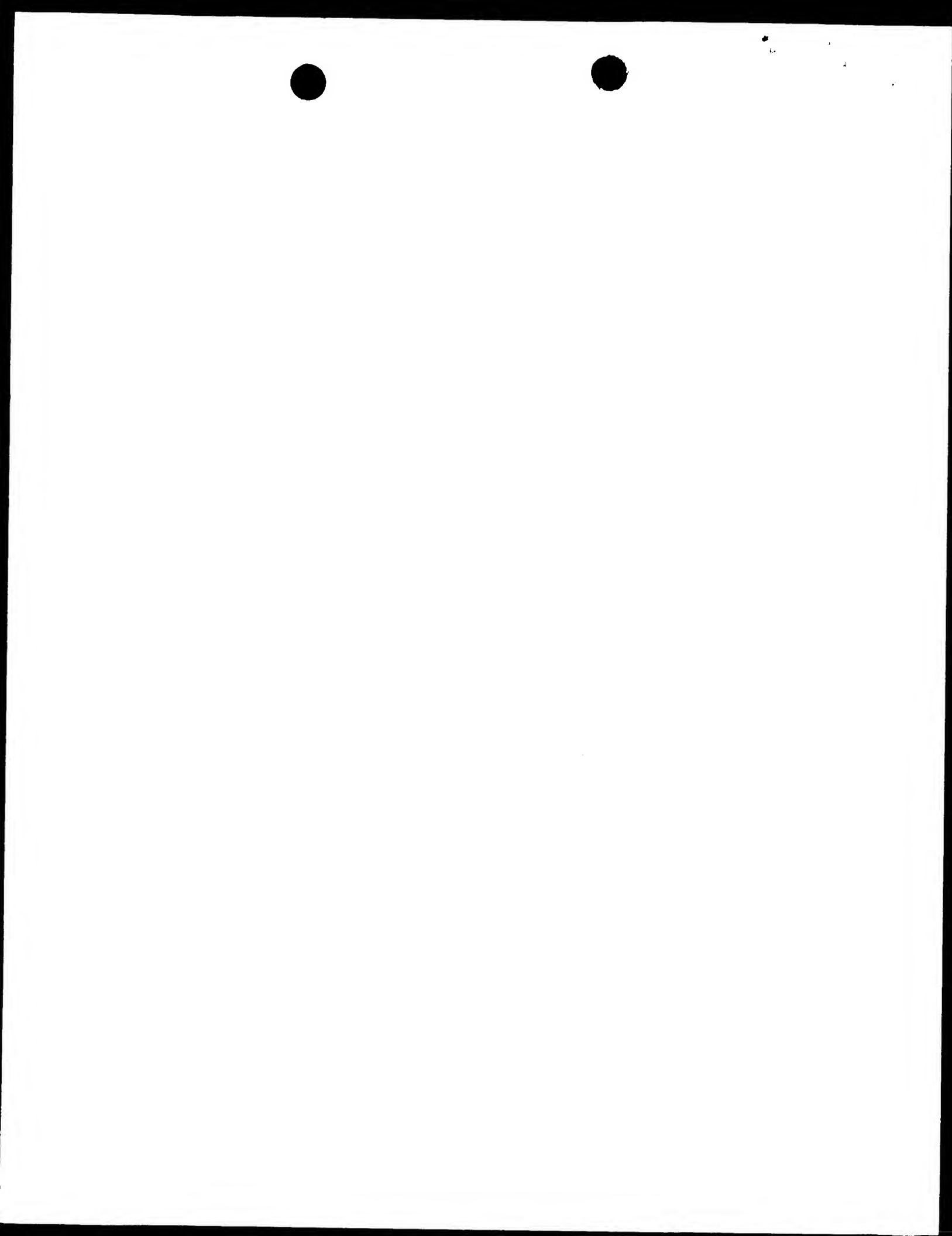
26) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of claims 19 to 25, characterized in that the polyesterpolyol has been modified by at least one monocarboxylic acid selected from the group of the saturated or unsaturated, isolated or conjugated, linear or branched fatty acids and of benzoic acid or crotonic acid.

25

30 27) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 26, characterized in that the fatty acid has from 5 to 22 carbon atoms and in particular is linoleic acid, oleic acid, soya fatty acid, isononanoic acid or isostearic acid.

35

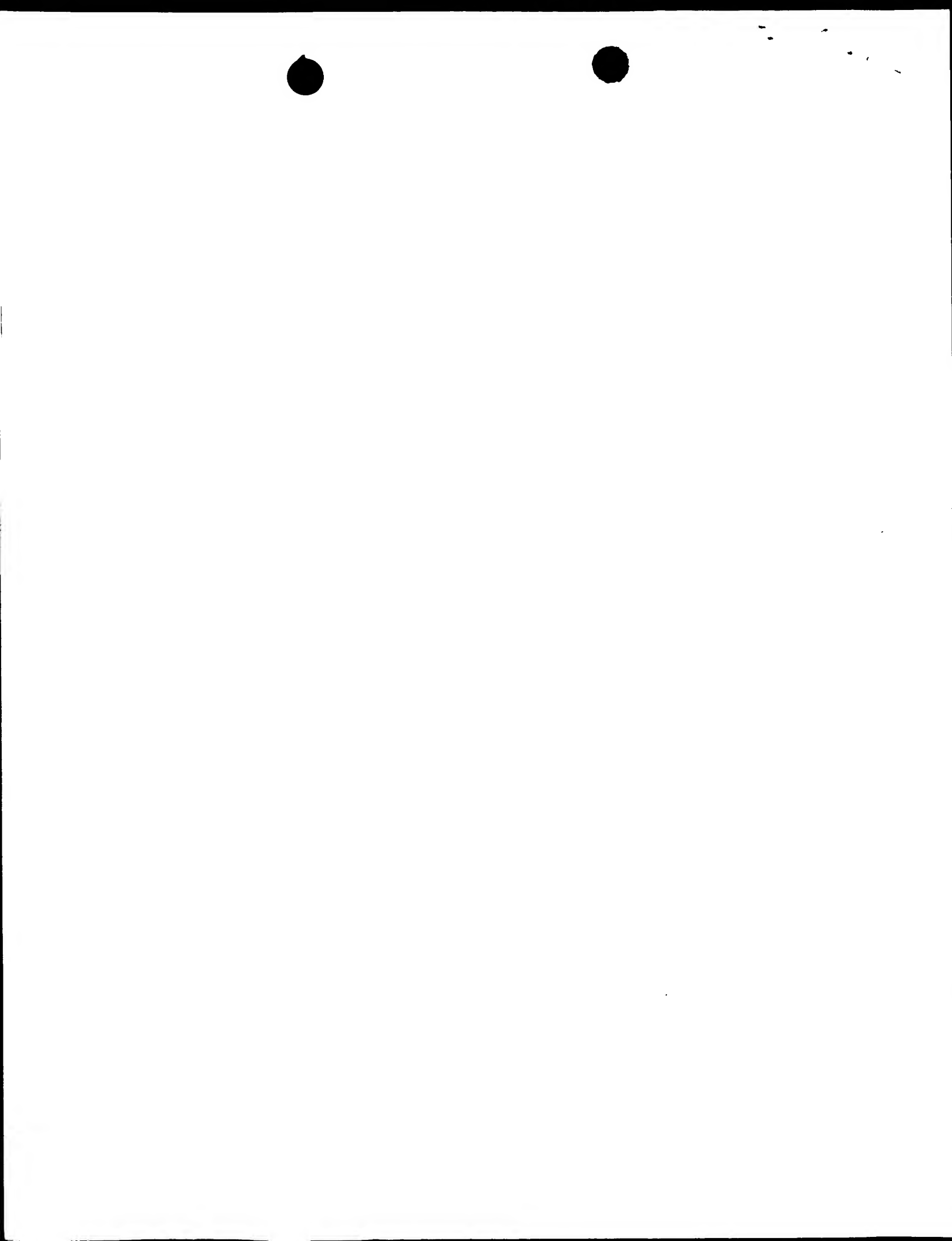
28) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the crosslinker is an amino resin or a polyisocyanate.



- 29) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 28, characterized in that the amino resin is a melamine resin.
- 5
- 30) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 28, characterized in that the polyisocyanate is selected from the group of 1,3-bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzene (TMXDI, 10 m-tetramethylxylylene diisocyanate), (4,4'-di-cyclohexylmethane diisocyanate, Desmodur W), isophorone diisocyanate (IPDI, 3,5,5-trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexane), and 2,4,6-trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexa- 15 hydro-1,3,5-triazine (Desmodur N3300).
- 31) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in claim 28 or 30, characterized in that the polyisocyanate has been hydrophilically 20 modified.
- 32) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the degree of neutralization 25 of the polyesterpolyol throughout the preparation process is between 30 and 100%, in particular between 50 and 80%.
- 33) The polymer dispersed in an aqueous phase, as 30 claimed in any of the preceding claims, characterized in that the polymerization corresponding to step a) is conducted as an emulsion polymerization using a nozzle jet disperser or a water jet emulsifier.
- 35
- 34) The polymer dispersed in an aqueous phase, as claimed in any of the preceding claims, characterized in that the polymerization corresponding to step a) is conducted as a redox

polymerization using ascorbic acid, iron(II) sulfate, and at least one hydroperoxide.

- 5 35) The polymer dispersed in an aqueous phase, as
 claimed in any of the preceding claims,
 characterized in that it is converted into a
 water-free form.
- 10 36) The use of a polymer dispersed in an aqueous
 phase, as claimed in any of the preceding claims,
 for aqueous or solventborne coating compositions.
- 15 37) The use of a polymer as claimed in claim 36 for
 aqueous or solventborne basecoat materials, effect
 basecoat materials or clearcoat materials in the
 automobile industry.
- 38) The use of a polymer as claimed in claim 36 or 37
 for aqueous or solventborne pigment formulations.



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 05 January 2001 (05.01.01)	
International application No. PCT/DE00/01259	Applicant's or agent's file reference 183/98004WO1
International filing date (day/month/year) 20 April 2000 (20.04.00)	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)
Applicant MÜLLER, Horst et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
21 November 2000 (21.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer R. Forax Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9

Applicant's or agent's file reference 183/98004WO1	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/01259	International filing date (day/month/year) 20 April 2000 (20.04.00)	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 285/00		
Applicant PPG INDUSTRIES LACKE GMBH		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

 These annexes consist of a total of 10 sheets.
- This report contains indications relating to the following items:
 - ☒ Basis of the report
 - ☐ Priority
 - ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - ☐ Lack of unity of invention
 - ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - ☐ Certain documents cited
 - ☐ Certain defects in the international application
 - ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 November 2000 (21.11.00)	Date of completion of this report 21 June 2001 (21.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01259

- Report
- With regard to the elements of the international application:*
- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description: _____, as originally filed
 pages _____ 1-29
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims: _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____ 1-38, filed with the letter of 02 April 2001 (02.04.2001)
- ☐ the drawings: _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description: _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).
3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:
- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.
4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____
5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PC/DE 00/01259

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-38	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-38	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-38	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

None of the international search report citations discloses or suggests polymer microparticles dispersed in the aqueous phase and whose exterior is completely cross-linked, and the use thereof in coating agent compositions as claimed in the present application.

DE-A-195 04 015 cited on page 4 can be considered to be the closest prior art, the essential difference being that the polymers dispersed in the aqueous phase in the present application are cross-linked and, according to page 10, paragraph 4 of the description therefore cannot help to form a coating film.

The subject matter of Claims 1 to 38 of the present application therefore meets the requirements of PCT Article 33(2) to (4).



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 26 JUN 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 183/98004WO1	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01259	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F283/00		
Anmelder PPG INDUSTRIES LACKE GMBH et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 10 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 21/11/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 21.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Knutzen-Mies, K Tel. Nr. +49 89 2399 8525 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-29 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-38 mit Telefax vom 02/04/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01259

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-38
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-38
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-38
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt



Zu Abschnitt V.:

Keine der im internationalen Recherchenbericht genannten Entgegenhaltungen offenbart in wäßriger Phase dispergierte Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, und deren Verwendung in Beschichtungsmittelzusammensetzungen wie in der vorliegenden Anmeldung beansprucht, oder legt dies nahe.

Als nächstliegender Stand der Technik ist die auf Seite 4 zitierte Schrift DE-A-195 04 015 zu betrachten, wobei der wesentliche Unterschied darin besteht, daß die in der vorliegenden Anmeldung in wäßriger Phase dispergierten Polymere vernetzt sind, und, gemäß Seite 10, 4.Absatz der Beschreibung, demzufolge an einer Lackfilmbildung nicht teilnehmen können.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 38 der vorliegenden Anmeldung erfüllt daher die Erfordernisse von Artikel 33(2) - (4) PCT.



PCT/DE00/01259
2. April 2001

Patentansprüche

- 1) In wässriger Phase dispergierte Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus
- i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
 - ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem
- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
 - Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
 - Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
- iii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.



- 2) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus
- i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem
- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
 - Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
 - Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
- ii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- iii) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.
- 3) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus
- i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;



ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem

- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;
- Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
- Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

iii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

iv) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iv) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

4) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus

i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polymers, ausgewählt aus einem

- Polyesterpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird;

- Polyurethan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und/oder
 - Polyacrylat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 300 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 250;
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
- ii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (ii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.
- 5) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich ist.
- 6) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) verschieden ist.
- 7) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich ist.
- 8) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) verschieden ist.



- 9) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das aus einem Polyesterpolyol, Polyurethan und/oder Polyacrylat ausgewählte Polymer im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist, die aus Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid stammt.
- 10) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkylester oder Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure.
- 11) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung Vinylacetat, Vinyltoluol, Styrol, Acrylamid oder ein Alkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ist.
- 12) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von Laurylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat und Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat.
- 13) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von α -Ethylhexyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und tert.-Butyl(meth)acrylat.
- 14) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat.
- 15) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,



daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionalen Alkoholen.

- 16) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Allyl(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Butandiol-di(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat ist.
- 17) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung teilweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der bzw. das im statistischen Mittel bis zu eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthält.
- 18) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung teilweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der bzw. das im statistischen Mittel mindestens 1,5 polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthält.
- 19) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im Schritt a) während der Polymerisation verwendete
 - Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.000; eine Säurezahl zwischen 35 und 150, besonders bevorzugt zwischen 40 und 120; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280;
 - Polyurethan ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.500; eine Säurezahl zwischen 30 und 120, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280; und/oder



- das Polyacrylat ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 2.500 und 20.000, besonders bevorzugt zwischen 4.000 und 10.000; eine Säurezahl zwischen 35 und 150, besonders bevorzugt zwischen 40 und 125; und eine OH-Zahl zwischen 100 und 250, besonders bevorzugt zwischen 150 und 200; hat.

- 20) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im Schritt a) während der Polymerisation verwendete Polyesterpolyol keine polymerisierbare Doppelbindung aufweist und erhältlich ist aus der Umsetzung mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung.
- 21) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol im statistischen Mittel mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül aufweist und erhältlich ist aus der Umsetzung
- i) mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung;
 - ii) mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung; oder
 - iii) mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung.
- 22) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von
- Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dodecandisäure, Dodecandicarbonsäure;
 - dimeren und polymeren Fettsäuren sowie Trimellithsäure;
- sowie den möglichen Anhydriden hiervon.



- 23) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von
- Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexaethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 1,3-Dimethylcyclohexan, 1,4-Dimethylcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester, Dimethylolpropionsäure und perhydriertem Bisphenol A;
 - Trimethylolpropan und Glycerin; sowie
 - Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Di-(Trimethylolpropan).
- 24) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisende Polycarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure sowie den möglichen Anhydriden hiervon.
- 25) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisende Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe
- von 1,4-Butandiol, Dimethylolpropionsäureallylester, Dimethylolpropionsäurevinylester, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether;
 - der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Polyester; sowie
 - der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an Dimethylolpropionsäure.
- 26) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol durch mindestens eine Monocarbonsäure modifiziert ist, ausgewählt aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, isolierten oder konju-



gierten, linearen oder verzweigten Fettsäuren sowie der Benzoesäure oder Crotonsäure.

- 27) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure 5 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist und insbesondere Linolsäure, Ölsäure, Sojafettsäure, Isononansäure oder Isostearinsäure ist.
- 28) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Aminoplastharz oder ein Polyisocyanat ist.
- 29) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminoplastharz ein Melaminharz ist.
- 30) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300).
- 31) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach Anspruch 28 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat hydrophil modifiziert ist.
- 32) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des Polyesterpolyols während des gesamten Herstellungsvorgangs zwischen 30 und 100 %, insbesondere zwischen 50 und 80 %, liegt.
- 33) In wäßriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation entsprechend Schritt a) als Emulsionspolymerisation unter

Verwendung eines Düsenstrahldispersators oder eines Wasserstrahlemulgators durchgeführt wird.

- 34) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation entsprechend Schritt a) als Redoxpolymerisation unter Verwendung von Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat und mindestens eines Hydroperoxids durchgeführt wird.
- 35) In wässriger Phase dispergiertes Polymermikroteilchen, deren Äußeres vollständig vernetzt ist, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in eine wasserfreie Form überführt wird.
- 36) Verwendung von in wässriger Phase dispergierter Polymermikroteilchen nach einem der vorhergehenden Ansprüche für wässrige oder lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen.
- 37) Verwendung nach Anspruch 36 für wässrige oder lösemittelhaltige Basislacke, Effektbasislacke oder Klarlacke in der Automobilindustrie.
- 38) Verwendung nach Anspruch 36 oder 37 für wässrige oder lösemittelhaltige Pigmentzubereitungen.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 183/98004W01	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/01259	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/04/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21/04/1999
Anmelder PPG INDUSTRIES LACKE GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F285/00 C09D151/00 C09D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 927 875 A (MASKA RUDOLF ET AL) 22. Mai 1990 (1990-05-22) Ansprüche 1,3,5-8 ----	1
A	US 4 777 207 A (REDMAN RICHARD P) 11. Oktober 1988 (1988-10-11) Anspruch 1 ----	1
A	US 5 786 420 A (GRANDHEE SUNITHA) 28. Juli 1998 (1998-07-28) Spalte 2, Zeile 66 -Spalte 4, Zeile 6 ----	1
P,A	EP 0 947 557 A (BAYER AG) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) das ganze Dokument -----	1-38



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01259

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4927875	A	22-05-1990	US 4916181 A	10-04-1990
			AU 2295288 A	25-05-1989
			AU 5077490 A	01-11-1990
			EP 0309901 A	05-04-1989
			JP 1110552 A	27-04-1989
<hr/>				
US 4777207	A	11-10-1988	AU 3184984 A	21-02-1985
			CA 1236616 A	10-05-1988
			EP 0137603 A	17-04-1985
			ES 535160 D	16-07-1985
			ES 8506772 A	16-11-1985
			GB 2145099 A, B	20-03-1985
			JP 60060120 A	06-04-1985
			NZ 209083 A	31-03-1987
			ZA 8405964 A	27-03-1985
			ZW 11784 A	19-11-1986
<hr/>				
US 5786420	A	28-07-1998	US 5969030 A	19-10-1999
			US 5569715 A	29-10-1996
			AU 692399 B	04-06-1998
			AU 6063596 A	30-01-1997
			CA 2181934 A	25-01-1997
			CN 1146996 A	09-04-1997
			EP 0755946 A	29-01-1997
			JP 9221506 A	26-08-1997
			BR 9603148 A	05-05-1998
<hr/>				
EP 0947557	A	06-10-1999	DE 19814061 A	07-10-1999
			JP 11323062 A	26-11-1999
<hr/>				

